

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

Reference (18)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

BEST AVAILABLE COPY(11) Publication number: **05213830 A**(43) Date of publication of application: **24.08.93**

(51) Int. Cl. **C07C 69/96**
C07C 68/06

(21) Application number: **04250427**(22) Date of filing: **27.08.92**(30) Priority: **03.09.91 DE 91 4129316**(71) Applicant: **BAYER AG**

(72) Inventor: **BUYSCH HANS-JOSEF**
KLAUSENER ALEXANDER
LANGER REINHARD DIPL CHEM
DR
MAIS FRANZ-JOSEF

(54) CONTINUOUS PRODUCTION OF DIALKYL CARBONATE**(57) Abstract:**

PURPOSE: To provide a process for the continuous production of a dialkyl carbonate by transesterification of ethylene carbonate or propylene carbonate with a 1-4C alcohol.

CONSTITUTION: At the time of producing a dialkyl carbonate of the formula; $(R^1O)_2CO$ by transesterification, in the presence of a catalyst, of ethylene carbonate or propylene carbonate with 3 to 30 mol alcohol of the formula; R^1OH (R^1 is a 1-4C straight

chain or branched alkyl) in respect to 1 mol of ethylene carbonate or propylene carbonate, the transesterification is carried out in a column equipped with packing or baffles at 60 to 160°C, by passing the reactants in countercurrent, the catalyst is arranged as a fixed bed in the column or is metered into the upper part of the column in solution or suspension, the dialkyl carbonate formed is removed at the top of the column, and the ethylene glycol or propylene glycol formed from the ethylene carbonate or propylene carbonate are removed at the foot of the column, together with the catalyst optionally.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-213830

(43) 公開日 平成5年(1993)8月24日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 7 C 69/96	Z	9279-4H		
68/06	Z	9279-4H		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平4-250427	(71) 出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESELLS CHAFT ドイツ連邦共和国 5090 レーフエルケー ゼン1・バイエルベルク (番地なし)
(22) 出願日	平成4年(1992)8月27日	(72) 発明者	ハンス・ヨゼフ・ブイシュ ドイツ連邦共和国デー4150クレーフエル ト・ブランデンブルガー・シュトラッセ28
(31) 優先権主張番号	P 4 1 2 9 3 1 6, 9	(72) 発明者	アレクサンダー・クラウゼナー ドイツ連邦共和国デー5190シュトルベル ク・バイスドルンベーク37
(32) 優先日	1991年9月3日	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭酸ジアルキルの連続的製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 炭酸エチレンまたは炭酸プロピレンとC₁-C₄-アルコール類とのエステル交換による炭酸ジアルキル類の連続的な製造方法を提供する。

【構成】 触媒の存在下における炭酸エチレンまたは炭酸プロピレンと1モルの炭酸エチレンまたは炭酸プロピレン当たり3-30モルの、式



(式中、R¹は直鎖もしくは分枝鎖状のC₁-C₄-アルコールを示す)のアルコールとのエステル交換による式



(式中、R¹は上記の意味を有する)の炭酸ジアルキルの製造方法において、エステル交換をバックリングまたはパッフルが備えられているカラム中で60-160℃の範囲内の温度において実施し、そして反応物を向流的に通し、触媒をカラム中固定床として配置するか、カラムの上部に溶液または懸濁液状で計量添加し、生成した炭酸ジアルキルをカラムの頂部で除去しそして炭酸エチレンまたは炭酸プロピレンから生成されたエチレングリコールまたはプロピレングリコールをカラムの下部で適宜

触媒と一緒に除去する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒の存在下における炭酸エチレンまたは炭酸プロピレンと1モルの炭酸エチレンまたは炭酸プロピレン当たり3-30モルの、好適には4-20モルの、特に好適には6-16モルの、式

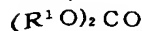
【化1】



(II)

【式中、 R^1 は直鎖もしくは分枝鎖状の C_1-C_4 -アルキルを示す】のアルコールとのエステル交換による式

【化2】



(I)

【式中、 R^1 は上記の意味を有する】の炭酸ジアルキルの製造方法において、エステル交換をパッキングまたはバッフルが備えられているカラム中で60-160℃の、好適には60-150℃の、特に好適には65-130℃の、範囲内の温度において実施し、そして炭酸エチレンまたは炭酸プロピレンがカラムの上部に計量添加されそしてアルコールがカラムの下部に計量添加されるように反応物を向流的に通し、そして触媒をカラム中で固定床として配置するかまたはこれもカラムの上部に溶液または懸濁液状で計量添加し、適宜アルコールとの混合物状であってもよい生成した炭酸ジアルキルをカラムの頂部で除去しそして炭酸エチレンまたは炭酸プロピレンから生成されたエチレングリコールまたはプロピレングリコールをカラムの下部で適宜触媒と一緒に除去することを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、出発物質類を互に向流的に通しながらの触媒の存在下における炭酸エチレンまたは炭酸プロピレンと C_1-C_4 -アルコール類とのエステル交換による炭酸ジアルキル類の連続的な製造方法に関するものである。

【0002】炭酸エチレングリコールおよび炭酸プロピレングリコール（炭酸グリコール類）を触媒の存在下でアルコール類と反応させて炭酸ジアルキル類およびエチレングリコール（EG）またはプロピレングリコールを与えることは知られている。これらの反応は高い選択性で進行させることができるが、該方法はそれらの工程において多数の欠点を有している。原則として、エステル交換は常圧下では比較的ゆっくり進行するため、使用されるアルコールの沸点よりしばしば上である高い温度の使用が推奨され、それが圧力容器中での実施方法となっている（ドイツ公開明細書2740243=EP1082、およびドイツ公開明細書2740251=EP1083）。

【0003】この方法では、反応は一般的にはエステル交換において平衡が制定されるまでのみ進行する。圧力容器の除去後に、反応混合物を触媒から例えばフラッシュ蒸留によって非常に急速に除去しなければならないため、例えば低沸点アルコールを蒸留除去する時には、出

発化合物類は生成反応の逆転で再生されることがない。蒸留による触媒からの除去中に、依然として平衡である炭酸グリコールが二酸化炭素およびポリグリコール類へ分解する可能性があり、従ってその後のエステル交換用に利用できず、収率が減少され、そして上記の全ての副生物が処理を妨害している。

【0004】しかしながら、触媒の除去を満足のいくように実施しても、依然としてさらに蒸留を実施しなければならない。従って、最初に高沸点成分類（グリコール類および炭酸グリコール）を低沸点成分類（アルコール類および炭酸ジアルキル類）から分離することが必要である。しかしながら、炭酸ジアルキル類の製造用には好適に使用されるのであるが不完全に反応した炭酸エチレングリコールを除去するための、例えばポリエステル類の製造用においては高純度を有していなければならないエチレングリコールの蒸留精製は、制限なしに実施することができず、その理由は両方の化合物類が共沸物を生成しているからである。生成した炭酸ジメチル（DMC）から好適なアルコール成分であるメタノールを分離しなければならない時にも同様な困難が見いだされている。これらの化合物類も共沸物を生成し、それらはやっかいな方法でのみその別個成分類に蒸留することができる（EP894およびそこに引用されている文献）。

【0005】解決のための種々の試みにかかわらず、上記の種々の困難を効果的に克服する緊急な要望が存在している。驚くべきことに、エステル交換をカラム中で出発物質を互に向流的に用いて実施するなら炭酸ジアルキル類を与えるための炭酸グリコールとアルコールとのエステル交換における上記の欠点を除けるということを見いだし、この方法は予期せぬ程やかな条件下で実施することができる。

【0006】従って、本発明は触媒の存在下における炭酸エチレンまたは炭酸プロピレンと1モルの炭酸エチレンまたは炭酸プロピレン当たり3-30モルの、好適には4-20モルの、特に好適には6-16モルの、式

【化3】

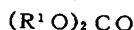


(II)

【式中、 R^1 は直鎖もしくは分枝鎖状の C_1-C_4 -アルキルを示す】のアルコール類とのエステル交換による式

【0008】

【化4】



(I)

【式中、 R^1 は上記の意味を有する】の炭酸ジアルキル類の製造方法において、エステル交換をパッキングまたはバッフルが備えられているカラム中で60-160℃の、好適には60-150℃の、特に好適には65-130℃の、範囲内の温度において実施し、そして炭酸エチレンまたは炭酸プロピレンがカラムの上部に計量添加

3

されそしてアルコールがカラムの下部に計量添加されるように反応物類を向流的に通し、そして触媒をカラム中で固定床として配置するかまたはこれもカラムの上部に溶液または懸濁液状で計量添加し、適宜アルコールとの混合物状であってもよい生成した炭酸ジアルキルをカラムの頂部で除去しそして炭酸エチレンまたは炭酸プロピレンから生成されたエチレングリコールまたはプロピレングリコールをカラムの足部で適宜触媒と一緒に除去することを特徴とする方法に関するものである。

【0009】穏やかな条件にもかかわらず、炭酸ジアルキルへの炭酸グリコールの完全なエステル交換がこの方法で達成されて、グリコールをすでにカラムの足部のところで炭酸グリコールを含まない状態で除去できるため、まず炭酸グリコール共沸物のその別個成分類への蒸留が省略される。炭酸ジアルキル類がカラムの頂部で除去されておりそしてその結果グリコールおよび触媒から分離されており、且つ出発物質を与えるための反応の逆転がもはや不可能であるため、そうでないなら一般的である触媒からの反応混合物の急速分離が従って不必要となる。さらに、アルコールとして好適に使用されるメタノールとのエステル交換の場合には、予期されるメタノール(約70%)および炭酸ジメチル(約30%)との共沸物だけでなく共沸物に相当するものより相当多い炭酸ジメチルを含有している混合物もカラムの頂部で得られるようにカラムを操作することができる。メタノールの場合には、従って純粋なメタノールの代わりに他の方法で得られるメタノールおよび炭酸ジメチルの混合物を前もっての困難な分離なしに本発明に従う炭酸グリコールとのエステル交換における出発物質として使用できるようにエステル交換を実施することさえ可能である。これはもちろん、メタノール以外のアルコール類を使用する時にも可能である。純粋なアルコール類の代わりにアルコール類および炭酸ジアルキル類の混合物を使用できる結果として、多くのものが共沸物である該混合物のしばしば困難で且つエネルギー集約的な分離がもはや必要でなくなる。該混合物中のアルコールおよび炭酸ジアルキルは同じアルキル基を有しており、そのことは異なるアルキル基を有する望ましくない複雑な反応混合物が避けられることを意味する。

【0010】上記の目的に対するこの解決法はその簡単性およびその率直性により特徴づけられている。

【0011】最も簡単な場合には、使用されるカラムは蒸留用に使用されている一般的パッキングが充填されている等温的に加熱された管であり、その頂部に触媒溶液および炭酸グリコールが加えられる。使用されるアルコールは底から気体形でこの混合物に対して向流的に送られる。

【0012】エステル交換段階は管の中で驚異的に急速に進行するので、相当量の炭酸ジアルキルがこの簡単な設計の比較的短いカラム中でも頂部上を通る。

4

【0013】しかしながら、カラムが下端にストリッピング部分を含むこともでき、それは比較的高温で操作され、そしてそこでは細流下降するグリコールからのアルコールの実質的な完全な分離並びにカラムのエステル交換区域中への再循環が生じる。

【0014】カラムはさらに上部に精留部分を有することもでき、例えばグリコールおよび炭酸グリコールの如き比較的高沸点成分類からの気体状アルコールおよび炭酸ジアルキルの分離を完全に行いそしてこの方法でアルコールおよび炭酸ジアルキルの高強度のまたは純粋な混合物をカラム頂部で除去するためには、それは比較的低温で操作される。

【0015】エネルギーはカラムに気体形で加えられるアルコールによりおよび/または底の蒸発器により供給することができる。アルコールは液体形で計量添加することもでき、その場合にはエネルギーは底の蒸発器により供給しなければならない。第一場合には、エステル交換の大部分が進行するカラムの中間部分のカラム直径が他の部分の4倍まで拡大されていることが有利であろう。第二の場合には、アルコールに関する蒸発エンタルピーはストリッピング部分を通して移送されなければならないとそしてここで気体および液体の高い充填量にされる。その部分で直面する分離を保証するために、これによりストリッピング部分中のカラムの拡大が生じる。ストリッピング部分の拡大度および長さはストリッピング部分中で選択されるカラムパッフルに依存しておりそしてこれらは専門家により設計することができる。

【0016】気相でのエステル交換の工程においては2分子のアルコールが1分子の炭酸ジアルキルにより置換されるため、カラムの中間部分中で気体の速度を一定に保つためには2の係数以下の断面の減少が有利である。

【0017】従って、カラムは等温的に加熱することもでき、または好適には主要部分とは異なる1個以上の温度区域を備えて頂部から下方に増加する値を有する温度勾配を生じさせることもできる。

【0018】使用されるパッキングまたは注文充填剤は、例えばウルマンズ・エンツィクロペディ・デル・テクニッシェン・ヘミイ (Ullmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie)、4版、2巻、528頁以下または当該会社の技術装置の社内文献中に記されている如きそれ自体は蒸留用に一般的であるものである。例として挙げられるものは、ラシッヒまたはボール環、ボールー、インタレックスーまたはトルスーサドル、および種々の材料の内部充填物体、例えばガラス、磁器、陶器、炭素、高級鋼またはプラスチックであり、特に金属を使用するならそれらは織物またはメッシュのような方法に加工することができる。大きい表面積および良好な湿潤性並びに適度な液体滞在時間を有するパッキングおよび注文充填剤が好適である。これらは、例えば、ボールーおよびノボラックー環、ボールーサドル、BXーパッキ

ング、モンツバック、メラバック、メラデュル、セラバックおよびCY-バックングである。

【0019】しかしながら、バクト・カラムだけでなく固定パッフルを有するものも本発明に従う方法用に適している。これらの中では、長い滞在時間を良好な物質移動性と共に有しているバブルおよび弁トレーが好適である。

【0020】しかしながら、種々の態様で存在することのできる例えば有孔、バブル、弁、トンネルおよび遠心トレーを有するものの如き他のトレーカラムも一般的に適している。

【0021】使用される炭酸グリコール中に、またはこれが基になっているグリコール中に、または使用するアルコール中に、または系とは別の他の適当な不活性溶媒中に、触媒が含まれている溶液が、上半分に、好適には上1/3に、計量添加されるような方法で、カラムが操作される。反応物中に不溶性である触媒を使用する場合には、これは上記のパッキングとの混合物状または設置されているカラムトレー上に注がれる堆積物状で使用することもできる。炭酸グリコールも同様に上部領域に、好適にはカラムの上1/3に、加えられ、それは好適にはカラムのこの点における温度と同じ温度を有している。原則的には気体形であるアルコールをカラムの下半分に、好適には存在しているストリップング区域の上に、計量添加する。

【0022】炭酸ジアルキルはカラムの頂部で、好適には精留区域中を通った後に、除去され、そして冷却される。一般的には、それは依然としてアルコールの一部を系中に含有している。条件が注意深く設定されているなら高い百分率強度であるグリコールがカラムの底から放出され、そして触媒および不純物から精製蒸留により分離することができる。

【0023】カラム中のモル比は、1モルの炭酸エチレンまたは炭酸プロピレン当たり3-30モルの、好適には4-20モルの、特に好適には6-16モルの、アルコールで変動する。

【0024】カラム中の温度は60-160℃、好適には60-150℃、特に好適には65-130℃、である。好適方法で適用される温度勾配は上記の温度範囲にあり且つカラムの頂部からカラムの底に向かって上昇している。

【0025】原則として、本発明に従う方法の反応は常圧下で実施される。しかしながら、反応を約3バールまでの、好適には2バールまでの、わずかに高められた圧力下で、または50ミリバールまでの、好適には100ミリバールまでの、減圧下で実施することも可能である。専門家に既知の方法では、常圧以外では、例えば頂部で除去しようとする共沸物に影響を与える可能性があるかもしれない。

【0026】カラムの空間/時間充填量は、毎時1mlの有効カラム容量当たり0.1-3gの、好適には0.2-2.5g/ml/時の、特に好適には0.3-2.0g/ml/時の、反応相手の合計量であり、ここで有効カラム容量とはパッキングまたは固定パッフルが中に置かれている容量のものである。本発明に従う方法用に適している触媒は文献中で知られている。

【0027】そのような触媒は、例えば、アルカリ金属類、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウム、好適にはリチウム、ナトリウムおよびカリウム、特に好適にはナトリウムおよびカリウム、の水素化物類、酸化物類、水酸化物類、アルコレート類、アミド類または塩類である(US-3 642 858、US-3 803 201およびEP 1082)。アルコレート類が使用される場合には、本発明に従うとこれらはその場で元素状アルカリ金属類および本発明に従い反応させようとするアルコールを使用することにより製造することもできる。アルカリ金属類の塩類は、有機または無機酸類のもの、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸、ステアリン酸または炭酸(炭酸塩類もしくは炭酸水素塩類)、塩酸、臭化水素酸もしくはヨウ化水素酸、硝酸、硫酸、弗化水素酸、燐酸、シアン化水素酸、チオシアン化酸、ホウ酸、第二錫酸、C₁-C₄-第一錫酸類またはアンチモン酸類のもの、である。アルカリ金属類の好適な可能な化合物は、酸化物類、水酸化物類、アルコレート類、酢酸塩類、プロピオン酸塩類、安息香酸塩類、炭酸塩類および炭酸水素塩類であり、そして水酸化物類、アルコレート類、酢酸塩類、安息香酸塩類または炭酸塩類が特に好適に使用される。

【0028】そのようなアルカリ金属化合物(適宜、遊離アルカリ金属類からその場で製造される)は、反応させる反応混合物を基にして、0.001-2重量%の、好適には0.005-0.9重量%の、特に好適には0.01-0.5重量%の、量で使用される。

【0029】本発明に従うと、適宜そのようなアルカリ金属化合物を錯体にさせる物質を加えることも可能である(EP 274 953)。例として挙げられるものは、クラウンエーテル類、例えばジベンゾ-18-クラウン-6、ポリエチレングリコール類または二環式の窒素-含有クリプタンズである。

【0030】そのような錯体生成剤は、アルカリ金属化合物を基にして、0.1-200モル%の、好適には1-100モル%の、量で使用される。

【0031】本発明に従う方法用に適している触媒はさらに、タリウム-Iおよびタリウム-III化合物、例えば酸化物類、水酸化物類、炭酸塩類、酢酸塩類、臭化物類、塩化物類、弗化物類、燐酸塩類、硝酸塩類、シアン酸塩類、ステアリン酸塩類、ナフテン酸塩類、安息香酸塩類、シクロヘキシルホスホン酸塩類およびヘキサヒドロ安息香酸塩類、シクロペンタジエニルタリウム、タリ

ウムメチレートおよびトリウムエチレート、好適には酸化T1-(I)、水酸化T1-(I)、炭酸T1-(I)、酢酸T1-(I)、酢酸T1-(III)、弗化T1-(I)、蟻酸T1-(I)、硝酸ナフテン酸T1-(I)およびT1-(I)メチレート、である(EP1083)。それらは、合計反応混合物を基にして、一般的には0.0001-10重量%、好適には0.001-1重量%、である。

【0032】さらに本発明に従う方法では窒素-含有塩基類を触媒として使用することもできる(US-4062884)。例として挙げられるものは、第二級または第三級アミン類、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、メチルジベンジルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミンなど、である。

【0033】本発明に従い使用される窒素-含有塩基類の量は、合計反応混合物を基にして、0.01-10重量%、好適には0.1-5重量%、特に好適には0.1-1重量%、である。

【0034】さらに不均質触媒系を本発明に従う方法で使用することもできる(US4062884、US4691041、JA63/238043およびEP298167)。そのような系は、例えば、第三級アミン類、第四級アンモニウム基からの官能基を有するイオン交換樹脂であり、対イオンの例として挙げられるものは水酸化物、塩化物もしくは硫酸水素塩、スルホン酸基またはカルボキシル基であり、それらの両者に対しては水素、アルカリ金属類またはアルカリ土類金属類が対イオンの例として挙げられる。これらの官能基は重合体と直接的にまたは不活性鎖を介して結合することができる。二酸化ケイ素上に含浸されているアルカリ金属珪酸塩類またはアルカリ土類金属珪酸塩類、並びにアンモニウム交換されたゼオライト類、もその他に挙げられる。

【0035】本発明に従うと、これらの不均質触媒は好適には静止形で使用されるが、それらを例えば懸濁液中の微細粉末状で使用することもできる。静止形では、触媒は例えば上記バックイングの代わりにまたはこれとの混合物状で使用する事ができる。

【0036】本発明に従いその他に使用できる触媒は、ホスフィン類、スチピン類、アルシン類並びに2価硫黄およびセレン化合物類並びにそれらのオニウム塩類からなる群からの化合物である(EP180387およびUS4734518)。下記のものが例として挙げられる：トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、1,3-ビス-(ジフェニルホスフィノ)プロパン、トリフェニルアルシン、トリメチルアルシン、トリブチルアルシン、1,2-ビス-(ジフェニルアルシノ)エタン、トリフェニルスチピン、ジフェニルスルフィド、ジフェニルジスルフィド、ジフェニルセレニド、テトラフェニルホスホニウムハライド(Cl、BrまたはI)、テトラフェニルアルソニ

ウムハライド(Cl、BrまたはI)、トリフェニルホスホニウムハライド(ClまたはBr)など。

【0037】本発明に従い使用されるこの触媒群の量は、合計反応混合物を基にして、0.1-10重量%の範囲内、好適には0.1-5重量%、特に好適には0.1-2重量%の範囲内、である。

【0038】さらに、錫、チタンまたはジルコニウムの錯体類または塩類を本発明に従い使用することもできる(US4661609)。そのような系の例は、ブチル錫酸、錫メトキシド、ジメチル錫、酸化ジブチル錫、ジラウリン酸ジブチル錫、水素化トリブチル錫、塩化トリブチル錫、エチルヘキサン酸錫(II)、ジルコニウムアルコキシド類(メチル、エチルまたはブチル)、ジルコニウム(IV)ハライド類(F、Cl、BrまたはI)、硝酸ジルコニウム類、アセチルアセトン酸ジルコニウム、チタンアルコキシド類(メチル、エチルまたはイソプロピル)、酢酸チタン、アセチルアセトン酸チタンなどである。

【0039】本発明に従い使用できる量は、合計混合物を基にして、0.1-10重量%、好適には1-5重量%、である。

【0040】さらに、式

【0041】

【化5】

$[A_x X_x]_a \cdot [B_y Y_y]_b$

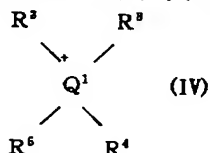
(III)

の二官能性触媒を本発明に従う方法で使用する事もできる。これらの二官能性触媒では、かぎ括弧内の二成分類のモル比は指数mおよびnにより表示されている。これらの指数は、互いに独立して、0.001-1の、好適には0.01-1の、特に好適には0.05-1の、そして特に好適には0.1-1の、値をとることができる。かぎ括弧内には各場合とも1個のカチオンおよび1個のアニオンの中性塩類が存在している。指数aおよびbは互いに独立して1-5の整数を表し、指数cおよびdは互いに独立して1-3の整数を表し、ここではそのような中性塩類用のカチオンおよびアニオンの原子価条件が合致するようなものである。さらに、(III)においては、Aは短期形の元素の周期律表の第三周期且つIIa群、第四周期且つIIa、IVa-VIIa、IbもしくはIIb群、第五周期且つIIa、IVa-VIIa、IIbもしくはIV群、または第六周期且つIIa-VIa群に属する金属のカチオンを示す。

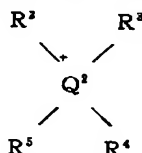
【0042】専門家は短期形の元素の周期律表(メンデレーフ)の一般的表示からカチオンA用に適している金属類を見いだすことができる。Aは好適には金属類Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cu、Mn、Co、Ni、Fe、Cr、Mo、W、Ti、Zr、Sn、Hf、VまたはTaの1種のカチオン、好適には金属類Mg、Ca、Zn、Co、Ni、Mn、CuまたはSnの1種のカチオン、である。上記金属類の錯体生成されていな

いカチオンの他に、上記金属類のカチオン系オキソ錯体類、例えばチタニル TiO^{++} およびクロミル CrO_2^{++} 、も可能である。

【0043】カチオンAに属するアニオンXは、無機または有機酸のものである。そのような無機または有機酸は一塩基性または二塩基性または三塩基性であることができる。そのような塩類およびそれらのアニオン類は専門家に既知である。一塩基性の無機または有機酸類のアニオンの例は弗化物、臭化物、塩化物、ヨウ化物、硝酸塩、炭素数が1-13のアルカンカルボン酸のアニオンであり、二塩基性の無機または有機アニオンの例は硫酸塩類、シュウ酸塩類、琥珀酸塩類、フマル酸塩類、マレイン酸塩類、フタル酸塩類などであり、三塩基性の無機または有機アニオンの例は磷酸塩またはクエン酸塩である。式(III)の触媒中の好適なアニオンXは、弗化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、硫酸塩、硝酸塩、磷酸塩、蟻酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、シュウ酸塩、酪酸塩、クエン酸塩、琥珀酸塩、フマル酸塩、マレイン酸塩、安息香酸塩、フタル酸塩、デカン酸塩、ステアリン*



(式中、 Q^1 はN、P、AsまたはSを表し、そして R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は互いに独立して直鎖もしくは分枝鎖状の C_1-C_{18} -アルキルまたは C_7-C_{12} -アラルキルであり、そして基 R^2-R^5 の1個は C_6-C_{12} -※



(式中、 Q^2 はNまたはP、好適にはN、を表す)のものである。

【0050】式(IV)および(VI)の概念では、基 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} は互いに独立して直鎖もしくは分枝鎖状の C_1-C_{12} -アルキルまたは C_7-C_8 -アラルキルを示し、そして基 $R^{12}-R^{15}$ の1個はフェニルであることもでき、特に好適にはそれぞれ基 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} を置換している。さらに、基 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} および R^{25} は互いに独立して C_1-C_8 -アルキルまたはベンジルを示し、そして基 $R^{22}-R^{25}$ の1個はフェニルであることもでき、特に好適にはそれぞれ基 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} および R^{15} を置換している。

【0051】直鎖もしくは分枝鎖状の C_1-C_{18} -アルキルは、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、ヘキサデシルまたはオクタデシルである。好適なアルキルは炭素数が1-12であり、そして特に好適な

*酸塩、パルミチン酸塩およびラウリン酸塩である。特に好適なアニオンXは、塩化物、臭化物、ヨウ化物、酢酸塩、ラウリン酸塩、ステアリン酸塩、パルミチン酸塩、デカン酸塩、硝酸塩および硫酸塩である。

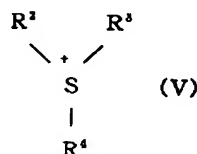
【0044】式(III)の触媒中の適当なカチオンBは、アルカリ金属カチオンまたはアルカリ土類金属カチオン、第四級アンモニウム、ホスホニウム、アルソニウムまたはスチボニウムカチオンおよび第三級スルホニウムカチオンからなる群からのものである。

【0045】ここで挙げられるアルカリおよびアルカリ土類金属カチオンは、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムカチオン、好適には上記のアルカリ金属カチオン、特に好適にはナトリウムおよびカリウムカチオン、である。

【0046】適当なカチオンBは好適には式：

【0047】

【化6】



※アリールであることができる)のものである。

【0048】Bは特に好適には式：

【0049】

【化7】

(VI)

アルキルは炭素数が1-8である。

【0052】 C_7-C_{12} -アラルキルは、例えば、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、ナフチルメチルまたはナフチルエチルであり、好適なアラルキルはベンジルまたはフェニルエチルであり、そして特に好適なアラルキルはベンジルである。

【0053】 C_6-C_{12} -アリールは、例えば、フェニル、ナフチルまたはビフェニル、好適にはフェニル、である。

【0054】式(III)の触媒中のアニオンYは、ハライドイオン、例えば弗化物、塩化物、臭化物またはヨウ化物、好適には臭化物またはヨウ化物、特に好適にはヨウ化物、である。しかしながら、特殊な場合にアニオンXが臭化物または塩化物であるなら、それはXのところで挙げられている他のアニオンの意味を有することもある。

【0055】式(III)の二官能性触媒は、合計エステ

ル交換混合物を基にして、0.005-5重量%の、好適には0.01-3重量%の、特に好適には0.01-1重量%の、量で使用される。

【0056】これらの量の触媒はある場合には文献中に挙げられている量とは異なっている。比較的高濃度のアルカリ金属化合物を基にした活性触媒を、収率を減少させそして反応工程を妨害するCO₂を発生させずに且つ例えばドイツ公開明細書2 740 243、そこに引用されている文献およびドイツ公開明細書2 740 251から知られている如きポリオール類を発生させずに、本発明に従う方法で使用できるということは特に驚異的である。

【0057】これも本発明に従う方法の驚異的特徴である。

【0058】

【実施例】

実施例1-7

触媒KOHのエチレングリコール中溶液および出発物質である炭酸エチレングリコールを別個に、カラム上端から約10cm下で、ガラスのラシヒ環が充填されている250cmの長さおよび30mmの直径を有する等温的に恒温調節されているカラム中に計量添加した。カラ*

表1: 実施例1-7

番号	EGC g/時	触媒 g/時	MeOH g/時	温度 ℃	蒸留物 ¹⁾ g/時	MeOH の%	DMC の%	底部生成物 ²⁾ g/時	EG の%	EGC の%	MeOH の%
1	101	0.7	330	80	302	64.9	34.4	131	53.5	0.3	45.5
2	202	1.4	660	80	599	66.9	32.1	259	53.3	1.2	44.2
3	195	1.4	970	100	735	73.3	25.6	427	30.4	4.5	63.2
4	170	0.7	660	70	457	62.6	36.9	366	33.2	1.7	63.7
5	250	1.4	1050	80	930	57.4	42.1	370	36.7	30.8	22.8
共沸物 70%MeOH											+9.1DMC

30%DMC

6	202	1.4	630	80	450	54.2	45.3	380	37.4	0.1	61.2
330cm長さのカラム											
7	200	1.3 ³⁾	660	80	603	67.2	31.7	252	54.3	1.6	42.7

EGC = 炭酸エチレングリコール

DMC = 炭酸ジメチル

MeOH = メタノール

EG = エチレングリコール

¹⁾ および²⁾ この工程ではストリッピングおよび精留部分なし

³⁾ 痕跡量のEGCおよびEGが依然として蒸留物中に存在する触媒

番号	EGC g/時	KOH g/時	EtOH g/時	温度 ℃	蒸留物 ¹⁾ g/時	EtOH の%	DEC の%	底部生成物 ²⁾ g/時	EG の%	EGC の%	EtOH の%
----	------------	------------	-------------	---------	--------------------------	------------	-----------	----------------------------	----------	-----------	------------

*ム下端から約30cmの上で気体状で供給された気体形メタノールをこの流に対して向流的に通した。メタノールおよび炭酸ジメチルの混合物を精留部分なしで操作されているカラムの頂部で除去し、そして適宜依然として少量の炭酸エチレングリコールおよびアルコールを含有しているエチレングリコールをストリッピング部分を有していない下端で除去した。

【0059】下表1は本発明に従うエステル交換の数例およびそれらの結果を示している。これらは一定条件および比がカラム中で制定された後に測定された。ストリッピングまたは精留部分が存在していないため、底部生成物は依然としてメタノールおよび適宜少量の炭酸ジメチルを含有しており、そして蒸留物は依然として痕跡量のエチレングリコールまたは炭酸エチレングリコールを含有していた。

【0060】 実施例8

実施例1-7の方法を繰り返す、そしてメタノールの代わりに気体形エタノール流をカラム下端から約30cm上で供給した。結果は下表2に示されている。

【0061】

【表1】

40 在しているかもしれない

²⁾ 少量のDMCが依然として底部生成物中に存在しているかもしれない

³⁾ KOHの代わりにNaメチレート触媒

【0062】

【表2】 表2: 実施例8

EGC = 炭酸エチレングリコール

DEC = 炭酸ジエチル

EtOH = エタノール

EG = エチレングリコール

い および¹⁾この工程ではストリッピングおよび精留部分なし

い 痕跡量のEGCおよびEGが依然として蒸留物中に存在しているかもしれない、そして

い 少量のDECが依然として底部生成物中に存在しているかもしれない

実施例9

毎時44gのEGCおよび0.06gのKOH(3gのEG中に溶解されている)を、ワイヤーメッシュ織物(直径3mm)のパッキングが充填されており、80℃に温度調節されておりそしてさらに下端で100℃に加熱されている40cm長さのストリッピング部分が備えられている28mmの直径および120cmの長さを有するカラムの頂部上加え、そして120gの100℃の熱いMeOH気体をカラム中に底からストリッピング部分のすぐ上に吹き込んだ。

【0063】平衡がカラム中で制定された時に、68.4%のMeOHおよび31.6%のDMCの混合物が頂部で得られ、そして81.0%のEG、18.9%のMeOHおよび0.1%のEGCを含有している混合物が底から放出された。

【0064】実施例10

毎時88gのEGC、240gのMeOHおよび6gのEG中に溶解されている0.12gのKOHを実施例9からのカラム中に計量添加し、60.6%のMeOHおよび39.4%のDMCの頂部生成物並びに71.5%のEG、21.8%のMeOHおよび5.8%のEGCの底部生成物が静止状態で得られた。

【0065】ストリッピング部分中の温度が10°だけ上昇した時には、底部生成物中のEGCの含有量は0.5%に減少した。

番号	EGC g/時	触媒 ¹⁾ g/時	MeOH g/時	温度℃ カラム	温度℃ ストリ ッピング 部分	蒸留物 ²⁾ g/時	MeOH の%	DMC の%	底部生成物 ³⁾ g/時	EG の%	EGC の%	MeOH の%
----	------------	-------------------------	-------------	------------	--------------------------	--------------------------	------------	-----------	----------------------------	----------	-----------	------------

11	200	1.4	660	80℃	80℃	644	66.0	33.9	215	71.4	-	28.0
12	200	1.4	660	80℃	100℃	680	68.6	31.3	179	84.3	-	15.0
13	202	1.4	660	80℃	120℃	702	70.2	29.6	158	94.5	-	4.8

EGC = 炭酸エチレングリコール

DMC = 炭酸ジメチル

MeOH = メタノール

EG = エチレングリコール

い グリコール中10%強度溶液として計量添加されたKOH

い カラム上に設置されたビグルーカラムのために、蒸留

*【0066】これらの実施例は第一に、圧力の適用なしで70-100°という穏やかな条件下で99%より大きい選択率でエステル交換がいかに驚異的に円滑に且つ急速に進行するかを示している(これに関しては、EP1082の実施例9またはEP1083の実施例6および比較例を本発明の実施例と比較すること)。

【0067】エステル交換をさらに調節して底部生成物が事実上もはやEGCを含有していないようにすることもでき、すなわち先行技術に従っては不可能であるEG/EGC共沸物の分離が可能になる(実施例1、6、9、11、12および13参照)。

【0068】最後に、MeOH/DMC共沸物に相当するものより多いDMCを含有している頂部生成物が得られ(実施例1、4、5、6および8)、そしてMeOHの代わりにMeOHおよびDMCの共沸物を使用することもでき、かなりの追加的なエステル交換が起きる(実施例6:計量添加されたものの他に、さらに約1.6モルのDMCが製造された)。

【0069】実施例11-13

抽出物である炭酸エチレンおよび別個に触媒KOHのエチレングリコール中溶液を、68cmの長さおよび5cmの直径を有する10-トレー式の等温加熱されているバブルトレーカラムの上端に計量添加した。カラムの下端に、気体形メタノールを下降流と向流的に通した。15cmの長さおよび3.5cmの直径を有するビグルーカラムを計量装置の上部にバブルトレーカラムの頂部上で別個装置として設置した。4×4mmのガラスラシヒ環が充填されている3.5cmの直径を有する30cm長さの分離部分を下端に置いた。頂部流をビグルー分離カラムの頂部で除去し、そして底部生成物流をストリッピング部分の下端で除去した。下表は本発明に従う方法の数例を示している。組成は一定条件が制定された後に測定された。

【0070】**【表3】表3:実施例11-13**

番号	EGC g/時	触媒 ¹⁾ g/時	MeOH g/時	温度℃ カラム	温度℃ ストリ ッピング 部分	蒸留物 ²⁾ g/時	MeOH の%	DMC の%	底部生成物 ³⁾ g/時	EG の%	EGC の%	MeOH の%
----	------------	-------------------------	-------------	------------	--------------------------	--------------------------	------------	-----------	----------------------------	----------	-----------	------------

11	200	1.4	660	80℃	80℃	644	66.0	33.9	215	71.4	-	28.0
12	200	1.4	660	80℃	100℃	680	68.6	31.3	179	84.3	-	15.0
13	202	1.4	660	80℃	120℃	702	70.2	29.6	158	94.5	-	4.8

物は实际的にEGCおよびEGを含んでいない

³⁾ 底部生成物はDMCを含んでいない

本発明の主なる特徴および態様は以下のとおりである。

【0071】1. 触媒の存在下における炭酸エチレンまたは炭酸プロピレンと1モルの炭酸エチレンまたは炭酸プロピレン当たり3-30モルの、好適には4-20モルの、特に好適には6-16モルの、式

【0072】

【化8】

 R^1OH

(II)

【式中、 R^1 は直鎖もしくは分枝鎖状の C_1-C_4 -アルキルを示す】のアルコール類とのエステル交換による式

【0073】

【化9】

 $(R^1O)_2CO$

(I)

【式中、 R^1 は上記の意味を有する】の炭酸ジアルキル類の製造方法において、エステル交換をパッキングまたはバツフルが備えられているカラム中で60-160℃の、好適には60-150℃の、特に好適には65-130℃の、範囲内の温度において実施し、そして炭酸エチレンまたは炭酸プロピレンがカラムの上部に計量添加されそしてアルコールがカラムの下部に計量添加されるように反応物類を向流的に通し、そして触媒をカラム中で固定床として配置するかまたはこれもカラムの上部に溶液または懸濁液状で計量添加し、適宜アルコールとの混合物状であってもよい生成した炭酸ジアルキルをカラムの頂部で除去しそして炭酸エチレンまたは炭酸プロピレンから生成されたエチレングリコールまたはプロピレ

ングリコールをカラムの足部で適宜触媒と一緒に除去することを特徴とする方法。

【0074】2. アルコールがメタノールであることを特徴とする、上記1の方法。

【0075】3. アルコールがエタノールであることを特徴とする、上記1の方法。

【0076】4. カラムの空間/時間充填量が、反応相手の合計量を基にして、0.1-3、好適には0.2-2.5、特に好適には0.3-2.0、g/ml/時であることを特徴とする、上記1の方法。

【0077】5. 純粋なアルコールの代わりに、アルコールおよび炭酸ジアルキルが同じアルキル基を有しているアルコール/炭酸ジアルキル混合物をアルコールとして使用することを特徴とする、上記1の方法。

【0078】6. カラムが頂部から下方に向かって上昇する上記範囲内の値を有する温度勾配を有していることを特徴とする、上記1の方法。

【0079】7. カラムの中間部がカラムの残部の直径の4倍まで拡大されていることを特徴とする、上記1の方法。

フロントページの続き

(72)発明者 ラインハルト・ランガー
ドイツ連邦共和国デー4150クレーフエル
ト・シャイブラーシュトラセ111

(72)発明者 フランツ・ヨゼフ・マイス
ドイツ連邦共和国デー4000デュツセルドルフ
フ1・グスタフ・ベンスゲン・シュトラセ23

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☒ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.